

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-012270

(43)Date of publication of application : 16.01.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/39

(21)Application number : 08-162692

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 24.06.1996

(72)Inventor : UDOU RIYUUJIROU

KONO AKIOMI

USAMI SABURO

SATO YOSHIMI

HATOU HISAMITSU

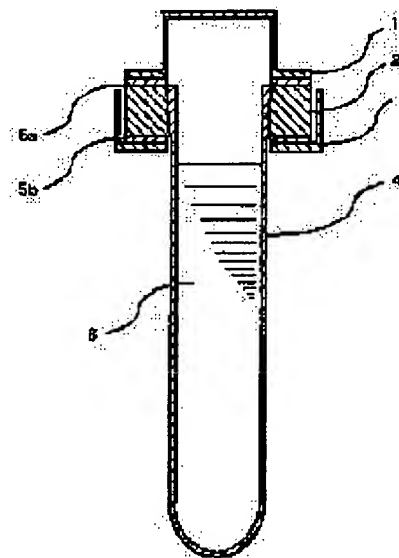
SAKAGUCHI SHIGERU

## (54) SODIUM-SULFUR BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve reliability and safety of a sodium-sulfur battery by connecting a positive electrode vessel, negative electrode vessel and a ceramics insulator by a brazing material mainly composed of titanium to contain zirconium, copper and nickel.

SOLUTION: In order to insulate positive/negative electrodes of a sodium-sulfur battery, an alumina ceramics-made insulating ring 2 and positive/negative electrode flanges 3, 1 are connected respectively through brazing materials 5a, 5b. As the brazing material 5a, 5b, a brazing material mainly composed of titanium to contain any or all of zirconium, copper and nickel, or a brazing material mainly composed of nickel to contain any or all of titanium, zirconium and copper, is used. In a connection part of a negative/positive electrode vessel and a ceramics insulator, by using only a material almost without fusing in fused sodium of about 400°C, high sodium resistance is provided in the connection part, high reliability is obtained even at operation time at a high temperature.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-12270

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/39

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/39

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-162692

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月24日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 有働 竜二郎

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日

立製作所機械研究所内

(72) 発明者 河野 顯臣

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日

立製作所機械研究所内

(72) 発明者 宇佐美 三郎

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日

立製作所機械研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

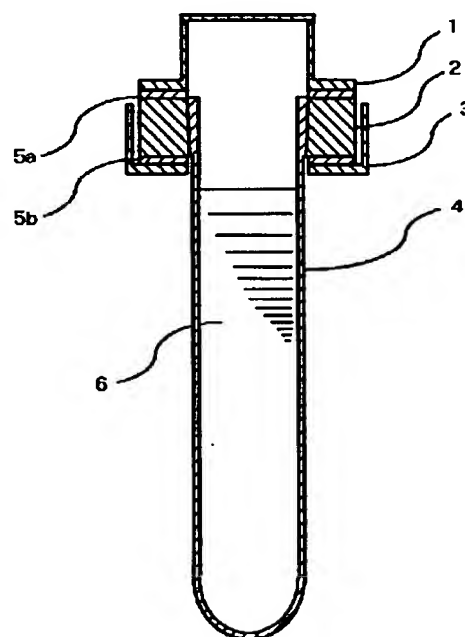
(54) 【発明の名称】 ナトリウム-硫黄電池およびその製作方法

(57) 【要約】

【課題】信頼性および安全性に優れたナトリウム-硫黄電池を提供する。

【解決手段】チタンを主体として、ジルコニウム、銅、ニッケルのいずれか、またはすべてを含有するろう材5aおよび5bを用いて陽極容器3および陰極容器1と絶縁用セラミックス2を接合するナトリウム-硫黄電池。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極容器と陰極容器との間にセラミックスよりなる電気絶縁体を接合し、前記電気絶縁体に固体電解質セラミックスを接合した構造を有するナトリウム-硫黄電池において、前記陽極容器と前記電気絶縁体の接合部および／または前記陰極容器と前記電気絶縁体の接合部に、チタンを主体とし、ジルコニウム、銅、ならびにニッケルのいずれかまたはすべてを含有するろう材が介在することを特徴とするナトリウム-硫黄電池。

【請求項2】陽極容器と陰極容器との間にセラミックスよりなる電気絶縁体を接合した構造を有するナトリウム-硫黄電池において、前記陽極容器と前記電気絶縁体の接合部および／または前記陰極容器と前記電気絶縁体の接合部に、ニッケルを主体とし、チタン、ジルコニウム、ならびに銅のいずれかまたはすべてを含有するろう材が介在することを特徴とするナトリウム-硫黄電池。

【請求項3】請求項1または請求項2において、前記陽極容器と前記電気絶縁体の接合部および／または前記陰極容器と前記電気絶縁体の接合部に、それぞれ前記陽極容器と前記電気絶縁体および前記陰極容器と前記電気絶縁体の中間の線膨張係数を有する材料が介在するナトリウム-硫黄電池。

【請求項4】請求項1または2において、前記陽極容器と前記絶縁体および／または前記陰極容器と前記絶縁体の接合部の内側端および／または外側端に、前記ろう材からなるフィレットを形成するナトリウム-硫黄電池。

【請求項5】請求項1、2、3または4において、前記セラミックスがアルファアルミナであるナトリウム-硫黄電池。

【請求項6】請求項1、2、3、4または5において、前記陽極容器および／または前記陰極容器の、前記絶縁体と接合した面と反対の側の面にも、前記陽極容器および前記陰極容器の材料より線膨張係数が小さい部材を接合してなるナトリウム-硫黄電池。

【請求項7】請求項1、2、3、4、5または6において、前記絶縁体と前記固体電解質管を接合するための加熱と、前記陽極容器と前記絶縁体および／または前記陰極容器と前記絶縁体を接合するための加熱とを同時に実施するナトリウム-硫黄電池の製作方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陽極と陰極をセラミックスを用いて電気的に絶縁する構造をもってなるナトリウム-硫黄電池およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ナトリウム-硫黄電池の陽・陰極容器の材料である金属と、絶縁体の材料であるセラミックスの接合方法としては、例えば(1)特開昭60-71579号公報に記載のように、アルミニウム合金をインサート材と

した真空ろう付けまたは拡散接合が開示されている。しかし実際にナトリウム-硫黄電池に応用する際、(1)の方法により得られるアルミニウム系インサート材とセラミックスの接合部は、熔融ナトリウムと接触することにより腐食され、この部分の寿命が電池全体の寿命を支配するという問題があった。

【0003】この点に関して、(2)特開平4-160071号公報に記載の方法は、アルミニウム系インサート材とセラミックス絶縁体の接合界面の熔融ナトリウムによる腐食を考慮し、接合時の温度をインサート材の固相線温度以下とすることにより十分な耐ナトリウム性が得られるとしてある。

【0004】しかし、(2)の方法をもってしてもアルミニウム系インサート材とセラミックス絶縁体の接合界面の熔融ナトリウムによる腐食を完全に克服することはできないことがわかった。さらに、詳細な検討の結果、ナトリウム-硫黄電池の運転温度を400℃程度以上とすると、アルミニウム系インサート材とセラミックス絶縁体の接合部の腐食速度は運転温度350℃の場合の2倍程度に加速され、しかもその腐食は接合界面だけに止まらず、アルミニウムそのものが熔融ナトリウムに溶解する、全面腐食の様相を呈するため、アルミニウム系インサート材の使用自体に問題があることが明らかとなった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような熔融ナトリウムによる接合部の腐食に対し十分な耐性を有する金属部材とセラミックスの接合方法を開発することにより、ナトリウム-硫黄電池の信頼性と安全性を向上させ、長寿命化を実現することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するためになされた本発明は、金属部材である陽極容器および陰極容器とセラミックス絶縁体を、チタンを主体として、ジルコニウム、銅、ニッケルのいずれか、またはすべてを含有するろう材を用いて接合するか、またはニッケルを主体としてチタン、ジルコニウム、ならびに銅のいずれかまたはすべてを含有するろう材を用いて接合することにある。

【0007】アルミニウム系インサート材を使用する従来の方法で陽・陰極とセラミックス絶縁体を接合してなるナトリウム-硫黄電池で、特に運転温度を400℃以上とした場合に接合部が熔融ナトリウムにより腐食される原因は、そもそもアルミニウム自体が400℃以上の高温の熔融ナトリウムに溶解されるからであると考えられる。

【0008】一方、本発明によるナトリウム-硫黄電池は、その陽・陰極容器とセラミックス絶縁体の接合部に、400℃程度の熔融ナトリウムにはほとんど溶解しない材料のみを使用しているため、接合部の耐ナトリウ

ム性が高く、高温での運転時にも高い信頼性を有する。従って、本発明によるナトリウム-硫黄電池は400℃程度の高温で運転しても十分な長寿命を有する。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

(実施例1) 図1は本発明によるナトリウム-硫黄電池の一部である。本図を用いて本発明の実施例の一つを以下に説明する。

【0010】図1の1は金属製の陰極フランジ、2は電池の陽陰極を絶縁するためのアルミナセラミックス製の絶縁リング、3は金属製の陽極フランジ、4は溶融ナトリウム6と図示しない溶融硫黄とを隔絶する固体電解質セラミックス製袋管である。本実施例では、1および3のフランジの材質をSUS304ステンレス鋼としたが、その他の鉄基合金、ニッケル基合金、チタン基合金、コバルト基合金等でもよい。絶縁リング2と陰極および陽極のフランジ1および3はそれぞれろう材5aおよび5bを介して接合されている。本実施例ではろう材5aおよび5bとして40wt%Ti-20wt%Zr-20wt%Cu-20wt%Niを用い、粉末としろう材をペースト状にして絶縁リング2の接合面に塗布して使用した。

【0011】これらの部品を図示しない接合装置内の図示しない接合治具にセットし、陰極フランジ1と陽極フランジ3の上下から2MPaの加圧力を接合部に均一に印加した状態で接合装置内を0.001Pa以下まで真空排気した。その後、図示しない加熱装置を用いて治具および部品を毎分5℃の昇温速度で925℃まで加熱して10分間温度を保持した。この温度保持は治具および部品が温度むらなく昇温するためのもので、それらが十分に所定の温度に達していることが確認できれば保持の必要はほとんどない。その後毎分5℃の降温速度で室温まで冷却した。

【0012】接合品を接合装置から取り出し、ヘリウムリークテストを実施した結果、上記の方法で接合した接合品20個すべてが良好な気密性を有することがわかった。

【0013】これらの接合品の固体電解質セラミックス製袋管4に溶融ナトリウム6を注入して密封し、全体を400℃に加熱した後40℃まで冷却する温度サイクルを40回繰り返した。その後、室温に冷却したそれぞれの接合品の固体電解質セラミックス製袋管4をアルゴン雰囲気中で切り離し、陽・陰極フランジ1および3と絶縁リング2の接合体を洗浄、乾燥して、絶縁リング2の中心軸を通る面で切断した。そして、切断面を観察したところ、ろう材5aと陰極フランジおよびろう材5aと絶縁リング2の接合界面にはナトリウム腐食によるき裂はほとんど発生していなかった。

【0014】(実施例2) 図2を用いて本発明の第二の実施例を説明する。本図において、中間リング7の材料

はFe-29wt%Ni-17wt%Co合金であり、その線膨張係数は陽極および陰極フランジそれぞれ3および1の材料であるSUS304の線膨張係数より小さく、絶縁リング2の材料であるアルミナセラミックスの線膨張係数より大きい。この中間リング7を陰極フランジ1および陽極フランジ3と絶縁リング2の間に配した以外、本発明における実施例1と同様の構成および接合条件で接合品を作製した。

【0015】本実施例で作製した接合品のヘリウムリークテストの結果、接合品20個すべてにリークが発見されなかった。また、実施例1と同様の方法でナトリウム腐食の試験を実施したところ、ナトリウム腐食によるき裂は全く発生していなかった。しかも、絶縁リング2を固定して陰極フランジ1を上方に引っ張ることによって測定した接合部強度は、大きなばらつきがあったものの、概して実施例1より実施例2の方が高かった。このように接合部の強度が改善された理由は、中間リング7が接合部の残留応力を低減する効果を発揮したためであると考えられる。

【0016】(実施例3) 図3を用いて、本発明の第三の実施例を説明する。本図において、中間リング7、陰極フランジ1、および陽極フランジ3の内径は絶縁リング2の内径よりも約1.5mm小さく、ろう材の量を調整することにより接合部端にフィレット8を形成することができる。この部品を用いて、実施例1と同様の接合条件で接合品を作製した。

【0017】本実施例で作製した接合品のヘリウムリークテストの結果、接合品20個すべてにリークが発見されなかった。また、実施例1と同様の方法でナトリウム腐食の試験を実施したところ、ナトリウム腐食によるき裂は全く見られなかった。接合部強度は実施例2による接合法よりさらに高かった。このように接合部の強度が改善された理由は、接合部端に形成されたフィレットが接合部端に発生する応力集中を低減する効果を発揮したためであると考えられる。本実施例では、フィレットは絶縁リングの内周側のみ設けたが、外周側にも設けることによって、外周側の残留応力を低減し、絶縁リングの割れを防止する効果が得られる。

【0018】これらの実施例では、チタンを主体としたろう材を用いて接合を行ったが、この他、ニッケルを主体とした例えばニッケル-ホウ素系や、ニッケル-クロム系のろう材を用いても同様の効果が得られる。

#### 【0019】

【発明の効果】本発明によるナトリウム-硫黄電池は、接合部に耐ナトリウム性の良好な材料のみを使用するため、400℃程度の高温で運転した場合にも接合部がナトリウム腐食を受けにくく、優れた信頼性および安全性を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の一つであるナトリウム-硫黄

5

6

電池の一部の断面図。

【図2】本発明の実施例の一つであるナトリウム-硫黄電池の一部の断面図。

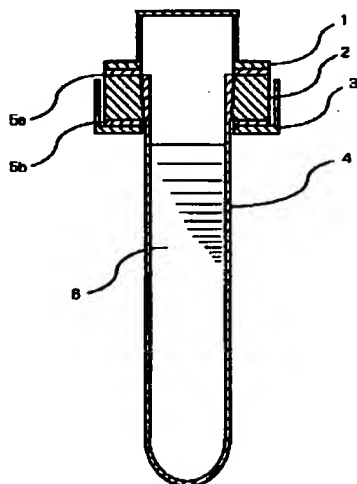
【図3】本発明の実施例の一つであるナトリウム-硫黄電池の一部の断面図。

【符号の説明】

1…陰極フランジ、2…アルミナセラミックス製リング、3…陽極フランジ、4…固体電解質セラミックス製袋管、5a、5b…ろう材、6…溶融ナトリウム。

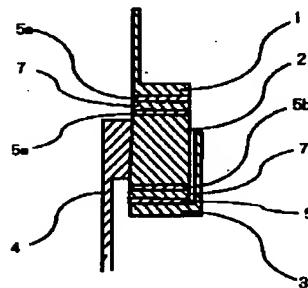
【図1】

図 1



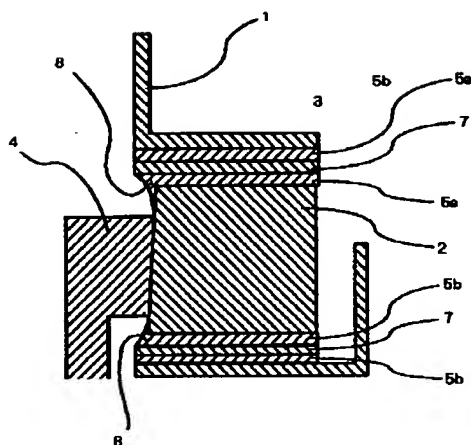
【図2】

図 2



【図3】

図 3



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 善美

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

(72)発明者 波東 久光

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

(72)発明者 坂口 繁

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会  
社日立製作所日立工場内